

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 12/12

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 G 12/32

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 26 617 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 26 617

21

Aktenzeichen: P 27 26 617.7

22

Anmeldetag: 13. 6. 77

23

Offenlegungstag: 5. 1. 78

31

Unionspriorität:

32

33

31

23. 6. 76 Großbritannien 26125-76

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formaldehyd-Kunstharzlösungen

71

Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

74

Vertreter: Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Hubbard, Donald Arthur, Cambridge (Großbritannien)

53

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 24 54 769

DE-OS 22 02 202

-DD 88 196

DE-OS 14 95 025

-US 34 58 484

DE 27 26 617 A 1

- / -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Harnstoff-und/oder
Melamin-Formaldehyd-Kunstharzlösungen, gekennzeichnet durch
5 folgende Reaktionsschritte:

a) Herstellung einer wässrigen Ausgangslösung, die Harnstoff
und/oder Melamin und Formaldehyd in einem Molverhältnis im
Bereich von 1:3 bis 1:1,5 enthält, wobei sich die angegebenen
10 Daten auf das Molverhältnis von Harnstoff und/oder Melamin
zu Formaldehyd beziehen;

b) Umsetzung der wässrigen Ausgangslösung unter neutralen oder
alkalischen Bedingungen unter Bildung eines Reaktionsgemisches,
15 das beträchtliche Mengen von Methylohlarnstoff-und/oder Methy-
lolmelaminprodukten enthält;

c) Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum unter Bildung
eines konzentrierten Gemisches mit einem Feststoffgehalt von
20 55 Gew.-% bis 80 Gew.-% und

d) weitere Kondensation der konzentrierten Mischung unter
sauren Bedingungen unter Bildung eines Kunstharzes.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man Harnstoff und Melamin in Form einer Mischung einsetzt,
die mindestens 50 Gew.-% Harnstoff und bis zu 50 Gew.-% Melamin
enthält.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Verfahrensschritte a) und b) in der
Weise durchführt, daß Methylohlarnstoff-und/oder Methylo-
l-melaminprodukte in der Reaktionsmischung in Mengen von über
80 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionspartner, resultieren.

35

709881/0736

2 -

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der wässrigen
Ausgangslösung durch Zugabe von Harnstoff und/oder Melamin
oder Formalin in einer Menge von weniger als 10 Gew.-%, bezogen
5 auf die Reaktionspartner, eingestellt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige Ausgangslösung
durch 12-bis 36-stündiges Stehenlassen bei Umgebungstemperatur um-
10 setzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß man die wässrige Ausgangslösung durch Er-
hitzen im Bereich von 50°C bis 100°C über eine Dauer von 10
15 bis 60 Minuten, vorzugsweise von 15 bis 30 Minuten, umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man das Reaktionsgemisch durch Vakuumverdamp-
fung auf einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%,
20 insbesondere auf 70 Gew.-%, einengt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man die eingeeengte Mischung unter sauren Bedingungen im
pH-Bereich zwischen 4,5 und 6,5, vorzugsweise zwischen
25 5 und 6,5, weiter kondensiert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man die weitere Kondensation durch Erhitzen bei 70°C bis
100°C unter Atmosphärendruck oder durch Erhitzen auf über
30 100°C unter einem höheren als dem Atmosphärendruck durchführt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man nach der weiteren Kondensation das Produkt
abkühlt und sein pH erhöht, vorzugsweise auf den Bereich zwi-
35 schen 7,0 und 8,0.

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE - GRUPE

3

2726617

Patentanwälte:

Dipl.-Ing. Tiedtke

Dipl.-Chem. Bühling

Dipl.-Ing. Kinne

Dipl.-Ing. Grupe

Bavariaring 4, Postfach 20 24 03

8000 München 2

Tel.: (0 89) 53 96 53 - 56

Telex: 5 24 845 tipat

cable. Germaniapatent München

13. Juni 1977

B 8239

ICI case Dd.28867

Imperial Chemical Industries Limited
London, Großbritannien

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formaldehyd-
Kunstharzlösungen

709881/0736

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen aus Harnstoff und Formaldehyd, aus
5 Melamin und Formaldehyd sowie von Kunstharzlösungen aus Gemischen von Harnstoff und Melamin mit Formaldehyd. Die Erfindung wird hauptsächlich mit Bezug auf wässrige Kunstharzlösungen aus Harnstoff und Formaldehyd beschrieben.

10 Folgende Methoden zur Darstellung wässriger Kunstharzlösungen aus Harnstoff und Formaldehyd sind bekannt:

1. Kondensation von Harnstoff mit Formalin (Standardlösung mit 36 Gew.-% HCHO), z.B. mit 35 Gew.-% bis 45 Gew.-% HCHO
15 bei einem Feststoffgehalt von etwa 45 Gew.-% bis 50 Gew.-%, anschließend Vakuumdestillation, die zu einem Endwert von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-% für den Feststoffgehalt führt.

2. Kondensation von Harnstoff mit ausgedämpftem Formalin, das
20 etwa 50 Gew.-% oder noch mehr HCHO enthält. Bei dieser Methode erübrigt sich die Vakuumdestillation.

3. Kondensation von im Handel erhältlichen UREAFORM (eingetr. Warenzeichen) mit zugesetztem Harnstoff unter Bildung einer
25 Kunstharzlösung, die den gewünschten Endgehalt an Feststoff hat, ohne Vakuumdestillation. Bei UREAFORM handelt es sich im wesentlichen um ausgedämpftes Formalin, wie bei Methode 2 verwendet, jedoch stabilisiert mit Harnstoff, und zwar mit kleineren Mengen als für die anschließende Herstellung der
30 Harnstoff-Formaldehyd-Kunstharze notwendig wären. Die angeführten bekannten Methoden haben, je nach dem verwendeten Verfahren, verschiedene Nachteile. Diese werden im folgenden beschrieben: Methode 1, seit vielen Jahren üblich, ist im allgemeinen ziemlich langwierig und erfordert wegen des bis
35 zur Durchführung der Endstufe des Verfahrens vorliegenden, unerwünschten Wassers eine übermäßige Anlagengröße.

Methode 2 erlaubt eine wesentliche Erhöhung der Menge des erzeugten Endprodukts bei beliebiger Größe der Kunstharz -
anlage, hat jedoch den Nachteil, daß konzentriertes Formalin
äußerst instabil und schwierig zu transportieren ist. Proble-
5 matisch bei Methode 2 ist ferner, daß die Energiekosten für
die Konzentrierung von Formalin vor der Umsetzung mit Harn-
stoff höher sind als die Energiekosten für die Eindampfung
der nach Methode 1 hergestellten Kunstharzlösung mit niedri-
gem Feststoffgehalt im Vakuum.

10

Zweifelsohne vermeidet Methode 3 durch Verwendung des
haltbaren UREAFORM das Stabilitätsproblem der Methode 2, doch
bleibt es bei den höheren Kosten für die Eindickung der ver-
dünnten Formalinlösungen. Zudem ist die Umwandlung von UREA-
15 FORM in brauchbare, handelsübliche Harnstoff-Formaldehyd-
Kunstharze schwieriger als die Umsetzung nach den Methoden 1
und 2, denn die erforderlichen Beimengungen von zusätzlichem
Harnstoff müssen sehr genau überwacht werden. Diese Schritte
können oft sehr langwierig und daher kostspielig sein, was
20 aus den britischen Patentschriften 1 376 385 und 1 376 388
hervorgeht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Her-
stellung wässriger Kunstharzlösungen aus Harnstoff und/oder
25 Melamin mit Formaldehyd, gekennzeichnet durch folgende
Reaktionsschritte:

a) Herstellung einer wässrigen Ausgangslösung, die Harnstoff
und/oder Melamin und Formaldehyd in einem Molverhältnis im
30 Bereich 1:3 bis 1:1,5, bezogen auf das Molverhältnis von Harn-
stoff und/oder Melamin zu Formaldehyd, enthält.

b) Umsetzung der wässrigen Ausgangslösung unter neutralen
oder alkalischen Bedingungen zu einem Reaktionsgemisch, das
35 beträchtliche Mengen von Methylolharnstoff-und/oder Methylol-
melaminprodukten enthält.

c) Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum zu einem konzentrierten Gemisch mit einem Feststoffgehalt von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-% und

- 5 d) weitere Kondensation der konzentrierten Mischung unter sauren Bedingungen zu einem Kunstharz.

Insbesondere ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung wässriger Kunstharzlösungen aus Harnstoff und Formaldehyd, gekennzeichnet durch folgende Reaktions-
10 schritte:

a) Herstellung einer wässrigen Ausgangslösung, die Harnstoff und Formaldehyd in einem Molverhältnis im Bereich von 1:3 bis
15 1:1,5, bezogen auf das Molverhältnis von Harnstoff zu Formaldehyd, enthält,

b) Umsetzung der wässrigen Ausgangslösung unter neutralen oder alkalischen Bedingungen zu einem Reaktionsgemisch, das
20 beträchtliche Mengen von Methylolharnstoffprodukten enthält,

c) Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum zu einem konzentrierten Gemisch mit einem Feststoffgehalt von 55 Gew.-% bis
25 80 Gew.-% und

d) weitere Kondensation der konzentrierten Mischung unter sauren Bedingungen zu einem Kunstharz.

30 Geeigneterweise belaufen sich die Mengen an Methylolharnstoff-und/oder Methylolmelaminprodukten im Reaktionsgemisch auf über 80 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionspartner, d.h. daß weniger als 10 Gew.-% des vorhandenen Formaldehyds in freier Form vorliegt.

35

Die wässrige Ausgangslösung kann nach allen gebräuchlichen Verfahren aus Harnstoff und/oder Melamin und handelsüblichem Formalin (Standardlösung, z.B. mit etwa 37 Gew.-%) bei neutralem oder fast neutralem pH hergestellt werden. Beträgt das Molverhältnis von Harnstoff zu Formaldehyd 1:2 oder ist es noch kleiner, so reagiert Harnstoff in der Kälte fast vollständig mit Formaldehyd im wesentlichen unter Bildung eines Materials mit niedrigem Feststoffgehalt vom UREAFORM-Typ, jedoch mit begrenzter Stabilität. Jedoch unterscheidet sich das so hergestellte Material in der Hinsicht völlig vom bekannten, handelsüblichen UREAFORM, daß das richtige Molverhältnis für den nächsten Reaktionsschritt schon vorliegt, ohne daß man noch irgendeine Änderung, wie die Zugabe weiterer Harnstoffmengen, vornehmen müßte. Jedoch ist die Beigabe geringer Mengen (z.B. weniger als 10 Gew.-% der Reaktanten) von Harnstoff und/oder Melamin oder Formalin zur Einstellung der Konzentrationen in dieser Reaktionsstufe nicht ausgeschlossen. Aus der wässrigen Ausgangslösung kann die Reaktionsmischung z.B. durch Stehenlassen bei Umgebungstemperatur (12h bis 36 h, vorzugsweise etwa 24 h) oder durch Aufheizen auf 50°C bis 100°C (10 Min. bis 60 Min., vorzugsweise 15 Min. bis 30 Min.) erhalten werden. Die Reaktionsmischung kann dann, falls gewünscht, sofort, durch Vakuumverdampfung von ihrem anfänglichen Feststoffgehalt, annähernd 45 Gew.-%, auf den benötigten Feststoffgehalt von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, z.B. etwa auf 70 Gew.-%, gebracht werden.

Bei der auf diese Weise dargestellten konzentrierten Mischung handelt es sich um ein eindeutig nicht kunstharzartiges Produkt. Dieses wird weiter kondensiert, z.B. durch Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 70°C - 100°C bei Atmosphärendruck unter schwach sauren Bedingungen im Bereich von pH 4,5 bis 6,5, vorzugsweise im pH-Bereich 5 bis 6,5. Die Temperatur kann ein wenig höher liegen als 100°C, wenn dieser Reaktionsschritt unter einem ein wenig höheren Druck als dem Atmosphärendruck durchgeführt wird.

Während dieses Schrittes oder danach kann weiterer Harnstoff zur Mischung hinzugegeben werden, wie es bei den bekannten Produktionsverfahren oft gehandhabt wird.

5 Es empfiehlt sich, nach der Vakuumverdampfung die Temperatur der konzentrierten Mischung nicht sinken zu lassen, bevor mit dem Kondensationsschritt begonnen wird.

10 Nach der Vakuumverdampfung ist kein weiteres Eindampfen nötig. Am Ende des Reaktionsschrittes, der zum Kunstharz führt, wird das Produkt auf geeignete Weise abgekühlt und sein pH erhöht, vorzugsweise auf 7,0 bis 8,0.

15 Jede beliebige Formaldehyd-und/oder Methanolfraktion, die beim Reaktionsschritt der Vakuumverdampfung anfällt, kann gesammelt und dem Einsatzgut für die Darstellung von Formalin in bekannter Weise beigelegt werden.

20 Das Verfahren ist geeignet für die kontinuierliche Herstellung von Kunstharzen, wobei man einen kontinuierlichen Verdampfer herkömmlicher Bauweise mit dem Reaktionsgemisch beschicken kann, worauf der zum Kunstharz führende Schritt in einem oder mehreren Tankreaktoren mit kontinuierlichem Rührwerk durchgeführt wird. Beim chargenweisen Verfahren, das auch möglich ist, wird die konzentrierte Mischung unmittelbar vor dem Schritt hergestellt, der zur Bildung des Kunstharzes führt.

30 Der kunstharzbildende Reaktionsschritt kann ganz oder teilweise bei Drucken oberhalb des Atmosphärendrucks durchgeführt werden. Auf diese Weise entstehen Produkte mit erhöhter Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser. Zu Mischkunstharzen kann man gelangen durch Mischung von Kunstharzen, die nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, mit solchen, die man nach bekannten Methoden erhält.

Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Leichtigkeit, mit der die Reaktionsmischung unter Vakuum verdampft werden kann. Der Energieverbrauch ist wesentlich niedriger als beim Abdämpfen von handelsüblichem Formalin in einer Abtreib-
5 kolonne für vergleichbare Mengen anzusetzen ist. Die Verdampfungs-
geschwindigkeit kann bedeutend größer sein als bei der Vakuum-
verdampfung einer zähflüssigen Kunstharzlösung aus Harnstoff
und Formaldehyd, weil die Viskosität während des Verdampfungs-
schrittes praktisch nicht ansteigt. Gleichzeitig kann der
10 schnelle Massendurchsatz in der Endstufe voll ausgenutzt wer-
den. Er ist dem Massendurchsatz gleichwertig, den man bei Ver-
wendung einer konzentrierten Formalinlösung als Ausgangs-
material erreicht.

15 Durch Vergleich mit den oben beschriebenen, bekannten
Verfahren läßt sich abschätzen, daß die Produktionsmenge pro
Zeiteinheit bei Verwendung ein und desselben Behälters als
Reaktor und als Verdampfer um wenigstens das 2,6-fache
gesteigert werden kann, während diese Steigerung bei Verwendung
20 eines Systems, in dem ein Behälter nur zur Durchführung der
Reaktion dient, und der Konzentrierungsschritt in einem her-
kömmlichen Verdampfer durchgeführt wird, wenigstens das 1,6-
fache beträgt.

25 Das Verfahren ist sehr geeignet zur Darstellung von
Kunstharzen mit niedrigen Gestehungskosten.

In den folgenden Beispielen wurde Formalin mit einem
Formaldehydgehalt von 36,5 Gew.-%, einem Methanolgehalt von
30 5,8 Gew.-% und einem Säuregehalt von etwa 0,02 Gew.-% ver-
wendet. Zur Einstellung des pH-Wertes wurden sehr geringe
Mengen 2n-NaOH-Lösung oder 10 %ige Lösung von Ameisensäure
verwendet.

- 1 - 10

Beispiel 1Herstellung von Kunstharzen im 5-Liter-Maßstab5 A. (zum Vergleich)

Eine Mischung von Formalin und Harnstoff wurde hergestellt. Das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff betrug dabei 2,1:1. Die Mischung wog insgesamt 4,94 kg. Die Mischung wurde in ein Reaktionsgefäß gefüllt, auf pH 7 eingestellt und 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Der pH wurde dann auf 5,05 vermindert und die Mischung weitere 55 Min. am Rückfluß gekocht. Dann wurden die Reaktionsteilnehmer auf pH 6,0 eingestellt und auf 50°C abgekühlt. Durch eine weitere Zugabe von Harnstoff wurde das Gesamtmolverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff auf den Wert 1,5:1 gebracht. Die Mischung wurde auf pH 7,0 neutralisiert und unter vermindertem Druck bei 44°C - 46°C eingedampft.

Die einzelnen Verfahrensschritte nahmen folgende Zeit in Anspruch:

	Rückfluß (neutral)	30 Min.
	Rückfluß (sauer)	55 Min.
	Verdampfung	135 Min. (zur Entfernung von 1,33 l Destillat)
25	Aufheizen	20 Min.
	Abkühlen	15 Min. (einschließlich Zugabe von Harnstoff)
	Mischen	15 Min.
30	Gesamtzeit	270 Min. zur Darstellung von 3,85 kg Kunstharz

mit folgenden Kennziffern:

- 11 -
11

Wassertoleranz	260 %
Viskosität	3,6 Poise
Dichte	1,295 g/cm ³
Feststoffgehalt	67,6 Gew.-%

5

B. (Beispiel für die Anwendung der Erfindung)

Hergestellt wurde der gleiche Ansatz wie vorstehend unter A beschrieben. Die Mischung wurde auf pH 7 eingestellt und ca.
 10 15 Min. auf 50°C erwärmt. Die Mischung wurde dann in ein Gefäß gefüllt und unter vermindertem Druck bei 44°C - 46°C eingedampft. Nachdem ca. 1 l Destillat übergegangen war, wurde zusätzlich ein halber Ansatz der gemischten Reaktanten bei pH 7 hinzugefügt. Die Eindampfung wurde bis zum gewünsch-
 15 ten Flüssigkeitsstand fortgesetzt. Dann wurde der pH auf 5,2 reduziert, worauf die Reaktion 12 Min. lang heftig ablief. Der pH wurde auf 5,8 erhöht und die Mischung auf 50°C abgekühlt. Durch Zugabe von Harnstoff wurde das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff auf den Wert 1,5:1 gebracht. Bei 40°C
 20 wurde schließlich der pH auf 7,2 eingestellt, worauf sich als Endprodukt das Kunstharz ergab. Die einzelnen Verfahrensschritte nahmen folgende Zeit in Anspruch:

	Mischen und Aufheizen	50 Min.
	Eindampfung	120 Min. (zur Entfernung von
25		2,23 l Destillat)
	Rückfluß (sauer)	12 Min.
	Abkühlung und Zugabe von Harnstoff	14 Min.

30 Gesamtzeit: 196 Min. zur Herstellung von
 5,7 kg Kunstharz

mit folgenden Kennziffern:

35

- 11. -

12

Wassertoleranz	280 %
Viskosität	5,9 Poise
Dichte	1,288 g/cm ³
Feststoffgehalt	66,4 Gew.-%

5

Beispiel 2

10 Eine Mischung von Formalin und Harnstoff (Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff wie 1,95:1) wurde auf pH 7 eingestellt und 30 Min. lang bei einer Temperatur von 40°C - 50°C stehengelassen. Dann wurde die Mischung durch Vakuumverdampfung konzentriert, bis 23 % des Gewichts der Mischung überdestilliert waren. Das Konzentrat wurde dann 28,5 Min. lang bei pH 5,3 am Rückfluß gekocht. Der Reaktionsfortschritt
15 wurde während des Verfahrens durch Bestimmung der Wassermenge verfolgt, die nötig war, um harziges Material auszufällen. Man erhielt ein Kunstharz mit der Viskosität 17,5 Poise und der Dichte 1,285 g/cm³.

20 In einem Vergleichsexperiment wurde eine nicht konzentrierte Mischung mit den gleichen Molverhältnissen wie oben zuerst 30 Min. lang bei pH 7 am Rückfluß gekocht. Dann wurde der pH auf 5,05 eingestellt und das Gemisch am Rückfluß gekocht, bis die Reaktion so weit fortgeschritten war, wie vorstehend beschrieben, was durch Ausfällung unter Berücksichtigung der
25 Konzentrationsunterschiede bestimmt wurde. Die Reaktion im Sauren dauerte in diesem Fall 76 Min.

30 Die Beispiele 1 und 2 demonstrieren die Vorteile, die sich für Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationswerte aus der Erfindung ergeben können, sowie die Qualität der erhaltenen Kunstharze. Die folgenden Beispiele zeigen die Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Reaktionsschrittes, der in der Konzentrierung eines Gemisches von gewöhnlichem Formalin und Harnstoff besteht, und die Anwendbarkeit des Verfahrens für gewerbliche Zwecke.
35

5 Eine Reihe von Experimenten wurde durchgeführt, um die
Änderungen in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, die
beim Eindampfen der Vormischung aus Formalin und Harnstoff
auftreten und den Effekt unterschiedlicher thermischer Be-
handlungen der Reaktanten vor dem Eindampfen zu messen. Alle
Eindampfungsexperimente wurden unter vermindertem Druck mit einer
Verdampfungsgeschwindigkeit von ca. 5 ml/min durchgeführt. Im
10 Falle anderer Verdampfungsgeschwindigkeiten sind diese in den
Tabellen angegeben. Alle Vormischungen wurden auf pH 7 ein-
gestellt (andere Werte sind in den Tabellen angegeben). Die
Verdampfungstemperaturen sind eingetragen. Jedoch wurde in den
Fällen, in denen die Vormischung über die Verdampfungstempla-
15 tur hinaus erhitzt wurde, Vakuum angelegt, um die Abkühlung
zu fördern. Das Destillat wurde auf freies Formaldehyd unter-
sucht. Man fand, daß laufend Formaldehyd frei wurde, doch
gewöhnlich nur in geringen Mengen. Es wurde gefunden, daß sich
die Konzentration an Formaldehyd in den ersten 10 % des
20 Destillats dem doppelten Betrag der Konzentration annäherte,
die im gesamten Destillat an Formaldehyd vorhanden war. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Temperaturbe- handlung der Vormischung bei	Zeit der Tempera- turbe- handlung	Verdampfungs- temperatur °C	Anfangs- konzentration (Gew.-%)	End- konzentration (Gew.-%)	Molverhältnis von Formalde- hyd zu Harn- stoff		Konzentration von Formaldehyd im Destillat (Gew.-%)
					anfangs	am Ende	
keine Tempera- turbehandlung	-	47 - 48	52	83	2.1	1.96	5.10
23°C	17 h	46 - 48	52	79	2.1	2.03	2.63
50°C	30 min	47	52	79	2.1	2.03	2.66
50°C	30 min	47	54	81	1.95	1.89	2.19
50°C	30 min., bei pH 9	46 - 47	54	80	1.95	1.89	2.40
80°C	30 min.	66 - 68	53	78	2.0	1.95	1.79
80°C	60 min.	65 - 68	53	78	2.0	1.96	1.57
80°C	120 min	65 - 67	53	80	2.0	1.97	1.17
90°C	15 min.	65 - 67	53	78	2.0	1.95	1.97
90°C	60 min.	64 - 67	53	79	2.0	1.97	1.36
Rückfluß (98°C)	15 min.	66 - 68	53	80	2.0	1.96	1.72
Rückfluß	30 min.	58	52	80	2.1	2.07	1.34
Rückfluß	30 min.	47 - 48	54	81	1.95	1.92	0.96

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Temperaturbe- handlung der Vormischung bei	Zeit der Temperatur- behand- lung	Verdampfungs- temperatur °C	Anfangs- konzentra- tion (Gew.-%)	Endkonzentra- tion (Gew.-%)	Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff		Konzentration von Formaldehyd im Destillat (Gew.-%)
					anfangs	am Ende	
Rückfluß	10 min.	66 - 68	53	80	2.0	1.96	1.60
Rückfluß	10 min.	64 - 68 Verdampfungsge- schwindigkeit = 3,3 ml/min	53	77	2.0	1.96	1.68
P-Rückfluß	30 min.	53 - 56	56	74	1.7	1.69	0.79
Q-Rückfluß	30 min.	56 - 57	51	67	2.5	2.43	2.20
P-Rückfluß	10 min.	65 - 67	54	72	2.0	1.96	2.50

* Berechnete Konzentration von Harnstoff
und Formaldehyd

Zum Vergleich wurde ein Kunstharz auf übliche Weise durch Mischen von Formalin und Harnstoff und Kochen am Rückfluß hergestellt. Das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff betrug 2:1. Zuerst wurde 10 min. bei pH 7 gekocht, dann wurde nach
 5 Einstellen des pH 5,05 das Kochen am Rückfluß 42 Min. lang fortgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dadurch verfolgt, daß man die Wassermenge bestimmte, die zur Ausfällung einer Probe erforderlich war. Dann wurden die Reantanten auf pH 6,6 eingestellt, auf 70°C abgekühlt und daraufhin auf pH 7,2 eingestellt. Die
 10 Mischung wurde im Vakuum eingeeengt. Die durchschnittliche Verdampfungsgeschwindigkeit betrug 3,5 ml/min (Gesamtzeit 80 min.). Die Analyse des Destillats wurde durchgeführt, wie beschrieben.

In einem weiteren Vergleichsexperiment wurde eine ähnliche
 15 Reaktion durchgeführt, mit dem Unterschied, daß vor dem Eindampfen Harnstoff zugesetzt wurde, um das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff auf den Wert 1,6:1 zu vermindern. Das Eindampfen dauerte 81 Min., die Verdampfungsgeschwindigkeit betrug 3,4 ml/Min. Man erhielt folgende Ergebnisse:

20		Verdampfungs- temperatur °C	* Anfangs- konzentra- tion (Gew.-%)	* Endkonzen- tration (Gew.-%)	Molver- hältnis Formal- dehyd: Harn- stoff	Formalde- hydkonzent- ration im Destillat (Gew.-%)
25					anfangs Ende	
	Ohne Zugabe von Harnstoff (S)	64-66	53	76	2,0 1,95	2,37
30	Mit Zugabe von Harnstoff	64-67	56	78	1,6 1,58	1,09

*

Es handelt sich wieder um berechnete Konzentrationen von Harnstoff und Formaldehyd ohne Berücksichtigung von Wasser, das sich
 35 während der Reaktion abspaltet. Die Werte sind demnach nicht dem Feststoffgehalt gleichwertig, wie er bei britischen Kunstharzen definiert ist.

Aus diesen Experimenten geht folgendes hervor:

5 a) Mischungen von Harnstoff und Formalin können bis zu den normalen Konzentrationen von Kunstharzen auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis und sogar darüber hinaus eingeengt werden.

10 b) Die Formaldehydverluste sind überraschend gering. Die Formaldehydkonzentration im Destillat hat einen ähnlichen, manchmal auch einen kleineren Wert als diejenige, die bei Destillaten aus der Eindampfung von Harnstoff-Formaldehyd-Kunstharzen nach bekannten Verfahren gefunden wird.

15 c) Die Formaldehydverluste können durch eine Temperaturbehandlung der Mischung vor dem Eindampfen vermindert werden.

15 d) Es bedarf keiner übertrieben genauen Kontrolle der Bedingungen der Temperaturbehandlung und der Verdampfung, um gleichbleibende Gemische mit vorhersagbarer Zusammensetzung für die anschließende Verharzung zu erhalten.

20

Beispiel 4

25 Aus einigen der in Beispiel 3 beschriebenen Mischungen wurden Kunstharze hergestellt. Diese Mischungen sind mit P, Q, R und S gekennzeichnet. P, Q und R wurden gemäß der Erfindung kondensiert, während S schon in einem Vergleichsexperiment beschrieben wurde. Die Reaktionszeiten, die pH-Werte und andere Parameter der Kondensation und der Eindampfung sind in folgendem beschrieben:

	P	Q	R	S
Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff				
anfangs	1,7:1	2,5:1	2,0:1	2,0:1
am Ende	1,69:1	2,43:1	1,96:1	1,95:1
Vorbehandlungszeiten (min)				
Mischung und Einstellung des pH (pH 7)	10	13	10	10
Aufheizung	12	14	15	15
Rückfluß	30	30	10	10
Vorbereitung der Verdampfungsapparatur	5	5	6	--
Verdampfung				
Verdampfungszeit (min)	60 †	68 †	64 †	80
Temperatur (°C)	53-56	65-67	65-67	64-66
Druck (mmHg)	200	200	300	300
Verdampfungs-geschwindigkeit (ml/min)	5,7	5,2	5,5	3,5
Reaktion				
Aufheizzeit (min)	12	12	8	-
pH	5,45	5,25	5,5	5,05
Reaktionszeit (min)	15	50	31	42
Abkühlung und Neutralisation				
Zeit (min)	13	10	10	22
pH-Endstand	7,6	7,4	7,7	7,2
Kunstharz				
Gewicht des Kunstharzes (g)	965	935	900	620
Gesamtzeit (min)	157	202	154	179
Viskosität (Poise)	50	6,5	30	
Dichte (g/cm ³)	1,275	1,275	1,282	
Wassertoleranz (%)	120	1600	220	

† Die Vormischung wurde fortlaufend in den Behälter eingegossen, um ihn gefüllt zu halten

* Verdampfung als Endstufe im bekannten Verfahren

Als Ergebnis stellte sich der überraschende Vorteil heraus, daß der Verlust an Formaldehyd während des Eindampfens der Reaktionsmischung reproduzierbar und in vielen Fällen sehr klein ist. Dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn das Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff kleiner als 2:1 ist und wenn die Reaktanten vor dem Eindampfen länger als etwa 15 Min. über 50°C erhitzt werden. Grundsätzlich hängt der Betrag des Verlustes von Formaldehyd vom Molverhältnis der Reaktanten Formaldehyd und Harnstoff und davon ab, welchen Bedingungen die Mischung vor dem Eindampfen unterworfen wurde. In vielen Fällen kann der Formaldehydverlust bei der Verdampfung kleiner sein als bei der Konzentrierung von Kunstharzen, die nach bekannten Verfahren dargestellt worden sind.

In die wässrigen Kunstharzlösungen aus Harnstoff und Formaldehyd können kleinere Mengen bekannter Zusatzstoffe eingemischt werden. Zu diesen bekannten Zusatzstoffen gehören u.a. Phenol, Resorcin, Kresol, Guanidin und Thioharnstoff. Die Beimischung kann in einer beliebigen Phase der Herstellung der Lösungen und auch nach deren Fertigstellung erfolgen.

Die Erfindung wurde vorstehend hauptsächlich mit bezug auf Kunstharze aus Harnstoff und Formaldehyd beschrieben, doch ist sie genauso verwendbar auf Melamin-Formaldehyd-Kunstharze, in denen der ganze Harnstoff durch Melamin ersetzt wurde, und auf Kunstharze aus Melamin, Harnstoff und Formaldehyd, in denen bis zu einem angenommenen Wert von 50 Gew.-% der Harnstoff durch Melamin ersetzt wurde. Die Erfindung kann z.B. für die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd mit dem Ziel einer anschließenden Umsetzung mit Alkoholen (z.B. mit Butanol) unter Bildung stabiler, wässriger Melamin-Formaldehyd-Konzentrate verwendet werden.

Die Erfindung ist brauchbar für die Herstellung polymerer Anstrichfarben. Dabei wird Material auf der Basis von Harnstoff und Formaldehyd oder, was üblicher ist, auf der Basis von Melamin und Formaldehyd kondensiert und dann in

großem Umfang z.B. mit Butanol veräthert. Dabei entsteht ein Produkt, das in Öl löslich, doch in Wasser unlöslich ist. Dieses Herstellungsverfahren schließt die Entfernung von Wasser durch azeotrope Destillation von Wasser und Alkohol ein, wobei der Alkohol in die Reaktionsmischung zurückgeführt wird. Wenn bei Beginn der Wassergehalt vermindert ist, was die Erfindung vorsieht, so ergibt sich ein Vorteil, da weniger Wasser zu entfernen ist und die Reaktion schneller verläuft.

10